


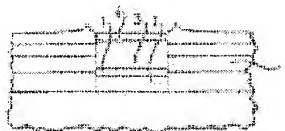


**MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR ELEMENT****Publication number:** JP6216035 (A)**Publication date:** 1994-08-05**Inventor(s):** ROBAATO FURANKU KAARISETSUKU J**Applicant(s):** AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH**Classification:****- international:** H01L21/205; H01L21/20; H01L33/00; H01S5/00; H01S5/227; H01L21/02; H01L33/00; H01S5/00; (IPC1-7): H01L21/205; H01S3/18**- European:** H01L21/20; H01L21/20B6; H01L33/00G3; H01S5/227**Application number:** JP19920069740 19920 219**Priority number(s):** US1991066174 3 19910227**Also published as:** JP8028331 (B) GB2253304 (A) US5153147 (A)**Abstract of JP 6216035 (A)**

**PURPOSE:** To selectively deposit InP by allowing at least one of layers deposited on a substrate to contain phosphor indium and allowing a gas for deposition to have an organic constituent that contains halogen. **CONSTITUTION:** In the case of a laser device, an n-InP substrate 2 is used, the second layer of indium gallium arsenic phosphor is deposited, a mask material is deposited, a strip is formed, RIE treatment is made, and then selective epitaxy is treated to the structure. The selective epitaxy is performed by a precursor for indium, a precursor for phosphor, and an organic halide. The used precursor gas has indium alkyl along with a phosphor source, thus generating InP with a sufficient quality.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-216035

(43) 公開日 平成6年(1994)8月5日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

序内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/205

H01S 3/18

審査請求 有 請求項の数 7 FD (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-69740

(22) 出願日 平成4年(1992)2月19日

(31) 優先権主張番号 661743

(32) 優先日 1991年2月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390035493

アメリカン テレフォン アンド テレグ  
ラフ カムパニー

AMERICAN TELEPHONE  
AND TELEGRAPH COMPA  
NY

アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨ  
ーク ニューヨーク アヴェニュー オブ  
ジ アメリカズ 32

(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

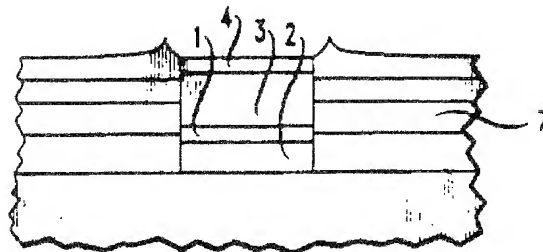
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 InPを選択的に堆積する半導体素子の製造方法を提供する。

【構成】 本発明の半導体素子の製造方法は、堆積層の少なくとも1つはリン化インジウムを含み、前記リン化インジウムはインジウム有機ガスと、リンを含むガスを堆積することによって形成し、前記堆積用ガスは更にハロゲンを含む有機成分を有することを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に一連の層を堆積するステップを有する半導体素子の製造方法において、前記層の少なくとも1つはリン化インジウムを含み、前記リン化インジウムはインジウム有機ガスと、リンとを含むガスを堆積することによって形成し、前記堆積用ガスは更にハロゲンを含有する有機成分を有することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項2】 前記半導体素子はレーザーであることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 リン化インジウムを基板の選択された領域に堆積させることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項4】 インジウム有機ガスはインジウムトリアルキル(indium trialkyl)を含有することを特徴とする請求項1の方法。

【請求項5】 前記ハロゲン含有有機成分はトリクロロエタン(trichloroethane)を含有することを特徴とする請求項4の方法。

【請求項6】 前記ハロゲン有機成分はクロロエタン(chloroethane)を含有することを特徴とする請求項1の方法。

【請求項7】 前記ハロゲン含有有機成分は塩素、臭素、ヨウ素からなるグループから選択された成分を含有することを特徴とする請求項1の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体素子の製造方法に関し、特にInPを含有する素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 InP材料系、例えば、InP、InGaP、InGaAsPの半導体レーザー素子は、特に光通信の応用において重要である。このようなレーザー素子の形成は一連の層、n型InP層、四元化合物(合金)領域層、p型InP層、四元のインジウムガリウム層、リンの層を形成することによってなされる。このような層は、この後、パターン形成されて、図1に示すようなメサを形成する。同図において、活性領域1と、n型InP層2と、p型InP層3と、四元合金の上層4とからなる。このメサの側面はパッシベーション処理がなされ、汚染を阻止し、後続の処理に対し、機械的な完全性を提供し、活性層内の効率的な導波に必要な屈折率の差を提供する。しかし、ここに用いられている材料及び構造を選択することにより、過大な電流リーク(すなわち、10 $\mu$ A以上)がパッシベーション領域を介して、メサ領域から他の基板、あるいは別のメサ領域に流れるのを防ぐようになされる。

【0003】 一般的には、この絶縁(パッシベーション)の形成は図2の絶縁領域7内に適切に塗布されたInP材料からなる一連の逆バースされたp-n接合領

2

域、及び/または、半絶縁を形成することによりなされる。このようなInP材料が直接メサを含む基板上に堆積されると、図3に示すような成長構造が形成され、これは受け入れがたいものである。このような構造が形成されるのはInPの堆積は領域7のみならず、メサ8の上にもできるからである。

【0004】 このような構造を回避するために、図4のマスク9がパッシベーション領域を成長させる前に、メサ形成の間、エッチングマスク層をアンダカットすることにより、メサに約2 $\mu$ mの大きさで覆いかぶせるように(オーバーハング)に形成される。このオーバーハング構造により、図3に示すような成長構造が阻止され、マスク(図示せず)は指定された形状のメサの上に存在する。

【0005】 しかし、このようなアンダカット領域を形成するには、プラズマエッチングではなく、ウェットエッチングが必要である。しかし、プラズマエッチングは一般的により簡単に制御でき、隣接領域の形状が改善されるので好ましい。パッシベーション領域にのみ成長させ、メサ領域には成長させないような選択的成長プロセスは図4に示すようなオーバーハング構造の必要がなくなるが、この選択的成長プロセスは、一般的にはInPには利用可能ではなく、かくして、プラズマエッチングは適用できない。

【0006】 上に述べたように、InPの選択的成長プロセスはレーザー素子の製造には好ましいものであり、光電子集積回路の形成のような応用には有益であると考えられている。様々な試みがGaAsの選択的成長のためになされたが、これらのアプローチは、InPにはそのまま利用できるものではない。例えば、有機金属気相成長法(MOCVD)のGaAsの形成はアルシン(arsine)とトリエチルガリウム(triethyl gallium)のようなプリカーサガスを用いてなされる。クエック他によりJournal of Crystal Growth(99巻, 324(1990)号)により記載されたように、塩化物、例えば、ジエチルガリウム塩化物をガリウム源に用いることにより、窒化シリコンまたは二酸化シリコンに比較して、GaAsの選択的成長ができると記載されている。

【0007】 しかし、InPを形成するために、類似の反応は厳密な制限がある。ジエチルインジウム塩化物の蒸気圧は50℃で1トル以下である。それゆえに、十分なインジウムプレカーサガスを供給するために、すなわち、0.1sccm以上の流れを提供するためには、ジエチルインジウム塩化物は室温以上の温度に加熱しなければならない。堆積装置内にガス流の堆積を阻止するためには、ガスの導入パス全部をそれに応じて加熱しなければならない。この要件はもちろん可能ではあるが、商業的な応用に対しては、実際的ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】GaAsの選択的堆積に関する研究にはヒ素含有プレカーサガス内に塩素の使用を含む。例えば、アゾーレとデュグランドによる「応用物理学レタ（Applied Physics Letters）」、58（2）、128（1991）の記載によれば、ヒ素トリ塩化物はトリメチルガリウムとAsH<sub>3</sub>と共に使用されて、マスクされた領域に対し、半導体材料上にGaAsの選択的成長を成し得る。InPの選択的成長に対し、リン化三塩化物の類似の使用は実際的ではない。このリン化三塩化物は腐食性があり、堆積装置の製造とその操作が比較的複雑である。それゆえに、InPの堆積に選択的なアプローチが望まれてはいるが、そのような方法は未だ報告されていない。

【0009】

【課題を解決するための手段】MOCVDようにリンとインジウムのプレカーサガスと共に水素塩化物を導入することによって、選択的成長を形成する試みは、GaAsの選択的成長に対しては、ヒ素化三塩化物、あるいはジエチルガリウム塩化物の使用を含むような方法から予測されるようには、選択的成長は形成されなかった。しかし、意外なことに有機ハロゲン化物（例えば、MOCVD法により、InPの堆積に際し、リン源とインジウム源と一緒にした塩化物）の使用は、マスクされた誘電体に対し、半導体材料上に選択的成長が可能となる（本明細書において、ハロゲン化物とは少なくともハロゲン原子を含む有機物の総称である）。このようにして、完全な成長が達成できる。

【0010】本発明の方法は、半導体レーザー構造のバッシベーション領域の形成と共に使用されるのが望ましく、レーザー活性領域の形成に対し、プラズマエッチングが使用できる。図5に示す構造は選択的InP堆積と共にプラズマエッチング技術を用いて、形成できる。

【0011】本発明の方法は、カーボン不純物の許容できないレベルをもたらすものではなく、またInPのn領域、p領域、または、半絶縁領域を形成するのに対し、ドーピングができなくなるものでもない。また、マスク端部に隣接する領域、あるいは、表面を含む堆積層の形状が改善される。

【0012】

【実施例】本発明の製造方法は、InPの選択的堆積を含むものである。本明細書において、InPという用語はInPとドーパントのような他の成分を含むものである。非選択的成長に対し、堆積層の形状は改善され、平面化のような応用に対しても、本発明の方法は有益である。しかし、本発明の方法は選択的成長の観点から説明する。

【0013】本発明の方法が適用される適度な素子は、レーザー、LED、検知器、トランジスタなどである。このような素子の形成に関する記述は「光ファイバー通信（Optical Fiber Telecommun

ications II）」、（著者：S. E. MillerとI. P. Kaminow）Academic Press会社、1988、pp. 467-630に記載されている。例えば、レーザー素子の場合には、n-InP基板が用いられ、インジウムガリウムヒ素リンの四元金属の堆積は「GaInAsP合金半導体（GaInAsP Alloy Semiconductor）」、pp. 11-103、T. P. Pearsall, ed., John WileyとSons, 1982年に記載されている。InPの堆積は上記のPearsallの文献に記載されている。

【0014】そして、インジウムガリウムヒ素リンの第二層が堆積される。SiO<sub>2</sub>、またはSixNyのようなマスク材料は、その後に堆積されて、光リソグラフィ的に形状が決定され、約1μmの幅のストリップが形成される。そして、この構造物は反応性イオンエッチング（RIE）処理されて、この処理の条件は、水素カーボンベースにしたエッチングガスと100KHzから14MHzの間のプラズマ周波数で、0.2から0.8W/cm<sup>2</sup>のパワーでもって、そして、ガス圧は5から100mTorrの範囲である。

【0015】その後、選択性エピタキシがこの構造物に処理される。同様な素子の製造シーケンスは光集積回路のような応用に用いられ、選択性エピタキシ以外の他のステップは論文「InGaP-インジウム、リン光集積回路におけるY接合パワーデバイド」K-Y Liou他が「IEEE Journal of Quantum Electronics」、Vol. 26, p. 1376（1990年）に記載されている。

【0016】本発明のエピタキシ（例えば、選択のエピタキシ）は、インジウム用プリカーサ、リン用プリカーサ、ドーパントプリカーサ（必要ならば）及び有機ハロゲン化物（例えば、塩化物、これはインジウムプリカーサとは異なる）を用いてなされる。インジウム堆積用のプリカーサガスは論文「有機金属蒸気相エピタキシ（Organometallic Vapor-Phase Epitaxy）」G. B. Stringfellow, アカデミックプレス（Academic Press）、1989年に記載されている。

【0017】この用いられているプリカーサガスは、これに限定されるものではなく、一般的にインジウムアルキル（例、トリメチルインジウムとトリエチルインジウム）、ここで、アルキルは好ましくは1-6カーボン原子をリン源と共に（例、ホスフィン）と共に有し、十分な品質のInPを生成する。

【0018】ハロゲン化物はある反応温度で分解し、インジウムと反応する物体を有するハロゲンを生成する。臭化物、塩化物、ヨード化物を含むハロゲン化物が有益である。しかし、フ化物は一般的に過剰反応を示し、用いられるべきではない。

【0019】用いられているドーパントの種類はp型層、n型層、または、半絶縁層に依存する。半絶縁層用の適当なブリカーサガスに関しては、米国特許第4716130号(1987年12月29日発行)に記載されている。p型材料及びn型材料に対して、適当なドーパント材は上記のStringfellowの文献に記載されている。

【0020】上に説明したように、有機ハロゲン化合物(少なくとも1つのハロゲン分子を含む有機化合物)の選択は、それが分解して、インジウム源に対して、分解温度から100℃以内の温度で原子、または、分子を含む反応性ハロゲンを放出するように選択される。この目的のために、一般的な有機ハロゲン化合物はインジウム源に対してはトリクロロエタン、トリエチル、あるいは、トリエチルインジウムのようなアルキルハロゲン化合物である。

【0021】インジウム源に対するハロゲン化合物の濃度は0.05/1から1/1の範囲にある。選択的堆積に必要な量は、ブリカーサガスの型、種類と濃度、成長温度、反応圧力、反応容器に依存する。制御サンプルを用いて、選択性の特定の程度に必要な正確な比率を決定できる。選択性の程度は不必要な堆積でカバーされるマスクの領域のパーセントで決定される。一般的に望ましいことはウェハの10%以下がメサマスクの50%以下にカバーされることである。

【0022】本明細書で用いられるマスクという用語は、堆積が必要とされない領域を指す。マスクまたはマスクエッジの上部において、全部成長しないように、本発明の方法によりなされる。

【0023】この有機塩化合物は、従来の反応処理システムによりブリカーサガス流内に導入される。有機塩化合物が液体の場合は、適当な温度まで加熱され、キャリアガス流に晒されるバブラー(気泡気体通過装置)でもって、好ましい結果を得る。H<sub>2</sub>キャリアガスのようなキャリアガスにとって、バブラーの温度は-20℃から20℃の範囲で、適当な有機塩化合物濃度を生成でき、すなわち、ガス濃度は0.01から0.15atmである。

【0024】バブラーの下流の付加的なH<sub>2</sub>ガスによる希釈は有機塩化合物の濃度を所望の値(10<sup>-6</sup>から10<sup>-3</sup>atmの間)にまで下げるのに有効である。有機塩化合物はガス状の場合には、処理流内に直接導入することができる。液体の場合には、キャリアガスは比較的純粋で、不純物は堆積されたInPには導入されない。一般的に、充分なキャリアガスがバブラーを通して、流れて、キャリアガスと有機塩化合物の飽和した組成を生成する。このガス流は必ずしも飽和しておらず、より細かい制御がこれを用いてなされる。

【0025】InPの選択的堆積は、成長が回避されるべき場所に比較して、成長して欲しい場所の材料に依存する。一般的に、10<sup>-4</sup>パーセント以上の選択性は、成

長が望ましくない場所のSiO<sub>2</sub>のような材料に比較して、InPのような半導体材料上に堆積することにより達成される。

【0026】以下の例は本発明の製造方法を使用するに際しての条件を述べたものである。

【0027】具体例1

標準的なレーザー素子構造はn-InP基板、0.5μm n-InPパッファ層、0.1μm InGaAsP四元合金層、0.8μm p-InPクラッド層と0.05μm InGaAsP四元合金キャップ層からなり、これらは、SiO<sub>2</sub>の3000オングストロームとマイクロボジット1450のポジティブホトレジストの1.5μm厚さの層でもって、被覆される。これらの層の堆積はVLSIテクノロジーS. M. Sze, McGraw Hill Book会社、1983、第7章に記載されている。

【0028】2μm幅で508μm離れたストリップがホトレジスト層に405nmで100mJのドーズ量でもって、光リソグラフィ的に形成され、SiO<sub>2</sub>をパターン化するのに用いられる。パターンを形成するためのエッチングはCF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>(8%O<sub>2</sub>)のプラズマで、300Wの無線周波数パワーのプラズマで、100sccmの流速で、300mtorrの圧力で、-80VのDCバイアスでもって、形成される。

【0029】このパターン化されたサンプルは、その後、標準の平行平面RIEリアクタの中でエッチングされて、1.5μm幅で、3.5μm高さのメサを形成する。このエッチング条件は10%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>の100sccmで、50mtorrで、250Wの電力、-340VのDCバイアスである。このサンプルは、その後、O<sub>2</sub>プラズマの中で洗浄され、硫酸の中に2分間浸され、脱イオン水で5分間洗浄される。

【0030】このサンプルは、その後、市販されている低圧MOCVD反応容器内に納められる。この反応容器は20mbarの圧力で、640℃の温度で操作される。全体の反応容器流速は7.5SLPMで、PH<sub>3</sub>の流速は200sccmである。トリメチルインジウム(TMI)は330sccmの流速のH<sub>2</sub>を、17℃の温度のTMIに流すことにより導入される。

【0028】トリクロロエタン(TCE)は-10℃の温度に保持され、0.5sccmの流速のH<sub>2</sub>はトリクロロエタンを介して、気泡を発生させられる。この条件を用いてpドープInPとnドープInPの両方がメサの周囲に成長し、約4μm厚のp/n素子構造が形成される。このpドーパントとnドーパントはそれぞれジメチルジンク(dimethylzinc)とテトラエチルチン(tetraethyltin)を加えることにより導入される。

【0029】このサンプルは、その後、反応容器から取り出され、HF酸に浸され、SiO<sub>2</sub>を除去し、硫酸と

過酸化水素と水（体積比で10：1：1）の混合物で洗浄され、p-InPとp-InGaAs（それぞれ2.5 $\mu$ m厚と0.7 $\mu$ m厚）のエピタクシャル層でもって、水素化物気相エピタキシでもって被覆される。その後、このサンプルは上記のMillerとKaminowの論文に記載されたような標準的な方法でもって、レーザーに形成される。

#### 【0030】具体例2

p型基板レーザー構造を除いて、上記の具体例1に記載されたように準備されたサンプルはHBr、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの混合物を用いて、ウェットケミカルエッチングされ、レーザー素子形成用のメサを生成する。このサンプルは市販の（Thomas Swan社）の大気圧MOCVD反応容器内に納められる。イオン塗布したInPブロック層は760 torrで、550℃で、PH<sub>3</sub>を10体積%含有するH<sub>2</sub>の180 sccmと5 SLPMの全流速を用いて成長される。

【0031】TMIを通したキャリアガス流は約70 sccmで、バブラの温度は30℃であった。TCEバブラを介して、H<sub>2</sub>の流速は1.8 sccmで、バブラの温度は-10℃であった。成長後、このサンプルは取り出され、MillerとKaminowの論文に記載されているような標準の技術を用いて、レーザーに形成される。

#### 【0032】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明の方法は、堆積用ガスにハロゲンを含む有機成分を有するよう構成することにより、InPの堆積に選択的におこなうことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】InPの非選択的成長プロセスにより形成された素子の断面図。

【図2】InPの非選択的成長プロセスにより形成された素子の断面図。

【図3】InPの非選択的成長プロセスにより形成された素子の断面図。

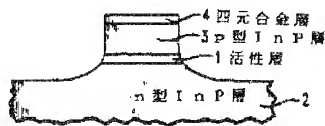
【図4】InPの非選択的成長プロセスにより形成された素子の断面図。

【図5】本発明の製造方法により製造された半導体素子の断面図。

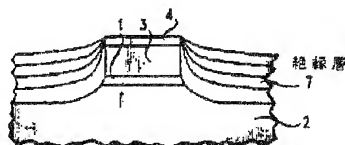
#### 【符号の説明】

- 1 活性層
- 2 n型InP層
- 3 p型InP層
- 4 四元合金層
- 7 絶縁層
- 8 メサ
- 9 マスク

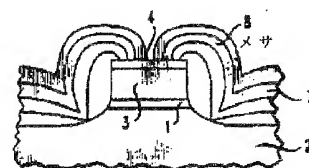
【図1】



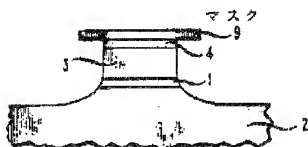
【図2】



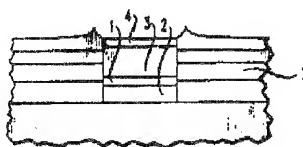
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ロバート フランク カーリセック ジュニア  
 アメリカ合衆国 07080 ニュージャージー  
 ー サウス プレインフィールド、スプラ  
 ーグ アヴェニュー 170